Untersuchungen über einige stereoisomere ungesättigte Ketone.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

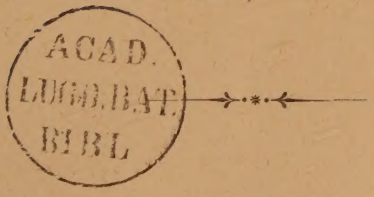
Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Jorsyth J. Wilson

aus **Moffat**, Schottland.



Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 4. März 1905.

Der Procancellar.

Seeliger.

Dem Andenken meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Stobbe

für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch gedenke ich in Dankbarkeit des verstorbenen

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus,

dem ich für das mir in reichstem Maße bewiesene Wohlwollen verpflichtet bin.

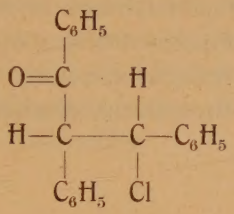
Inhaltsverzeichnis.

Seite

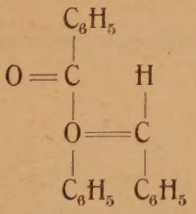
Einleitung 9
Allgemeiner Teil 11
Experimenteller Teil 25
I. Darstellung des Chlorpiperonyldesoxybenzoïns 25
Darstellung der beiden Piperonylidendesoxybenzoïne . . . 26
Umlagerungen der beiden Piperonylidendesoxybenzoïne . . 28
Verhalten des Chlorpiperonyldesoxybenzoïns gegen Äthyl- und Methylalkohol 29
II. Kondensation von Desoxybenzoïn mit o-Nitrobenzaldehyd . 32
Umlagerungen der o-Nitrobenzaldesoxybenzoïne 36
III. Darstellung des Chlor-m-nitrobenzyldesoxybenzoïns 40
Darstellung der drei m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne . . . 41
Verhalten der drei m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne gegen Permanganat 44
Schmelzpunkte von Gemischen dieser drei m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne 45
Impfversuche mit übersättigten Lösungen dieser drei Substanzen 45
Umlagerungen der drei Körper 46
IV. Kondensation von Desoxybenzoïn mit p-Nitrobenzaldehyd . . 47
Darstellung der drei p-Nitrobenzaldesoxybenzoïne . . . 50
Verhalten dieser drei Verbindungen gegen Permanganat . 54
Umlagerungen der drei Körper 54
Schmelzpunkte von Gemischen der drei Substanzen . . . 56
Impfversuche mit übersättigten Lösungen derselben . . . 56
Impfversuche mit unterkühlten Schmelzflüssen derselben . 57
V. Gewinnung des o-Methoxybenzalacetophenon 58
Umlagerungsversuche mit demselben 59
VI. Umlagerungen der beiden Piperonylidenacetone 60
VII. Umlagerungsversuch mit Piperonylidenacetophenon 61
VIII. Umlagerungsversuche mit Anisylidenaceton 62
IX. Umlagerungsversuche mit Anisylidenacetophenon 63
Zusammenfassung 65

Einleitung.

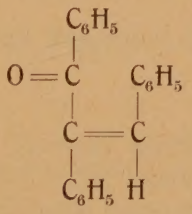
Im Jahre 1901 zeigten Stobbe und Niedenzu,[1]) daß bei Abspaltung von Salzsäure aus Chlorbenzyldesoxybenzoïn



zwei ungesättigte, stereoisomere Benzaldesoxybenzoïne



und



entstehen, von denen die eine Modifikation farblos, die andere gelb ist. Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mittelst Salzsäure war sowohl das gelbe Benzaldesoxybenzoïn als auch Chlorbenzyldesoxybenzoïn erhältlich. Dieses gelbe Keton ließ sich durch Kochen oder Insolation seiner jodhaltigen Lösung, Einwirkung von wenig Salzsäuregas, und durch bloßes Erhitzen teilweise in das farblose Stereo-

[1]) Vergl. auch Niedenzu, Inaug.-Diss., Leipzig 1901.

isomere überführen, welches umgekehrt durch Kochen seiner Lösung unter Jodzusatz oder durch Einwirkung von wenig Salzsäuregas zum Teil in das gelbe umgelagert werden konnte.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stobbe habe ich die folgenden ungesättigten Ketone dargestellt, um an ihnen dieselben Umlagerungen und stereochemischen Beziehungen näher zu studieren:

I. Die Piperonylidendesoxybenzoïne.
II. Die o-Nitrobenzaldesoxybenzoïne.
III. Die m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne.
IV. Die p-Nitrobenzaldesoxybenzoïne.
V. Das o-Methoxybenzalacetophenon.
VI. Die Piperonylidenacetone.
VII. Das Piperonylidenacetophenon.
VIII. Das Anisylidenaceton.
IX. Das Anisylidenacetophenon.

Allgemeiner Teil.

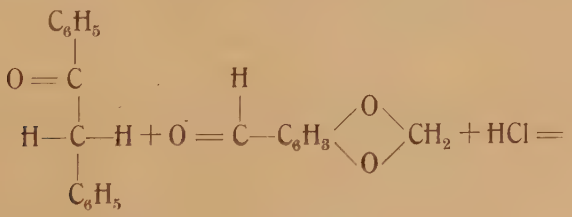
Kurz nachdem ich diese Arbeit begonnen hatte, erschien eine Abhandlung von Klages und Tetzner,[1]) worin mehrere solche ungesättigte Ketone beschrieben wurden.

Zur Darstellung der Piperonylidendesoxybenzoïne, der o-Nitrobenzaldesoxybenzoïne, der m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne und der p-Nitrobenzaldesoxybenzoïne diente trockenes Salzsäuregas als Kondensationsmittel.

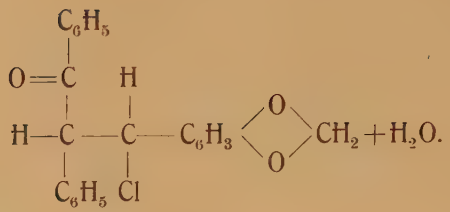
I.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit Piperonal mittelst Salzsäure.

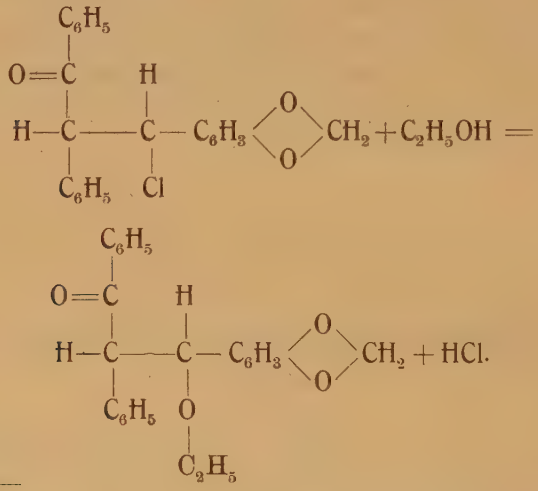
Neben dem von Klages und Tetzner geschilderten chlorhaltigen Körper $C_{32}H_{15}O_2Cl$ (Fp. 203°—204°) entstand bei dieser Reaktion Chlorpiperonyldesoxybenzoïn nach folgender Gleichung:



[1]) Ber. 35, 3965.

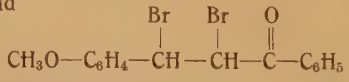


Dieses Chlorprodukt wurde zunächst mit Äthylalkohol gekocht in der Erwartung,[1]) die beiden Piperonylidendesoxybenzoïne zu gewinnen. Es stellte sich aber bald heraus, daß hierbei eine Substitution des Chlors durch die Äthoxygruppe eingetreten war und daß also das Äthoxypiperonyldesoxybenzoïn[2]) gebildet war:

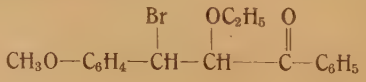


[1]) Vergl. Klages und Tetzner, B. 35, 3971: p-Methoxychlorbenzyldesoxybenzoïn liefert, im Gegensatz zu dem obigen Falle, direkt die beiden p-Methoxybenzaldesoxybenzoïne.

[2]) Vergl. Pond und Schoffstall, C. 1900 II, 1014: Anisylidenacetophenondibromid



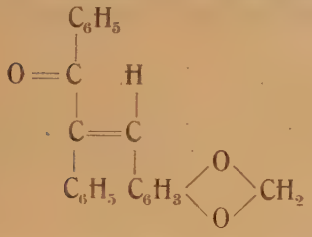
geht mit siedendem Äthylalkohol in



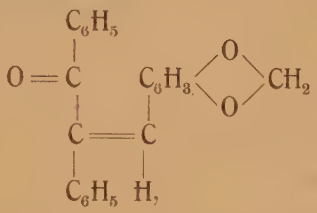
über.

Dementsprechend wurde bei Anwendung von Methylalkohol das Methoxypiperonyldesoxybenzoïn erhalten.

Beim Kochen mit Wasser spaltete das Chlorpiperonyldesoxybenzoïn Salzsäure ab und lieferte dabei die beiden stereoisomeren Piperonylidendesoxybenzoïne



und



von denen das eine weiße Prismen (Fp. 128°—129°), das andere gelbe Prismen (Fp. 119°—120°) bildete; sie sind gegen siedenden Alkohol ganz beständig, addieren leicht Brom und entfärben sodaalkalische Permanganatlösung, verhalten sich also wie ungesättigte Verbindungen. Ich bezeichne das weiße Isomere als Keton A, das gelbe als Keton B oder Isoketon.

Es wurde zunächst gezeigt, daß sich diese beiden stereoisomeren Piperonylidendesoxybenzoïne partiell in einander umwandeln lassen, und zwar sowohl durch Belichtung als auch durch Kochen ihrer 0·1% Jod enthaltenden Benzollösungen[1]) oder durch viertägiges Erhitzen auf 160°. Diese Umlagerungen verliefen niemals vollständig; ich erhielt nach Beendigung der Reaktion immer ein Gemisch der beiden Isomeren, und zwar in überwiegender Menge das Keton B. Das letztere ist also sowohl gegen Licht als auch gegen Wärme beständiger als das Keton A.

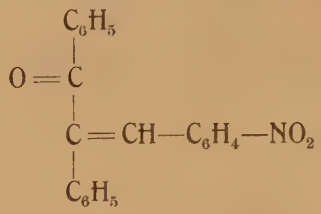
II.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit o-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

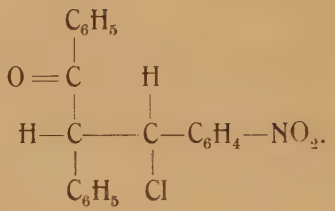
Desoxybenzoïn und o-Nitrobenzaldehyd lieferten beim Kondensieren in ätherischer Lösung mittelst Salzsäure ein gelbes

[1]) Ich bezeichne eine derartige Jodlösung (0·1 g Jod in 100 g Benzol) in der Folge einfach als Jod-Benzollösung.

kristallinisches o-Nitrobenzaldesoxybenzoïn (Fp. 116°—117°), Keton A

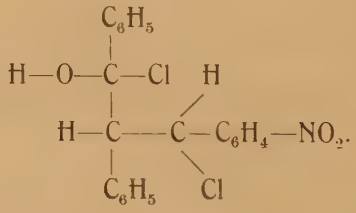


und weiße Cristalle des Chlor-o-nitrobenzyldesoxybenzoïns (Fp. 132°—133°)



Dieser chlorhaltige Körper war nicht sehr beständig, beim Stehen färbte er sich gelb unter Salzsäureentwickelung und ließ sich ohne Zersetzung nur schwer umkristallisieren.

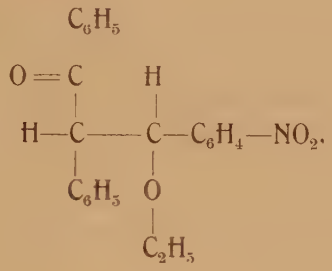
Nur ein einziges Mal habe ich bei Ausführung dieser Kondensation ein Reaktionsprodukt erhalten, welches teilweise fest und teilweise ölig war. Nach dem Verarbeiten desselben gewann ich außer Keton A weiße Tafeln eines Körpers der empirischen Zusammensetzung $C_{21}H_{17}O_3NCl_2$ (Fp. 162°—163°), für welchen ich folgende Formel vorschlagen möchte:



Diese Verbindung ist demnach vielleicht als ein Chlor-o-nitrobenzyldesoxybenzoïnchlorhydrat anzusehen. Lösungen dieser

Substanz zersetzten sich schnell unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Versuche, dieses Chlorhydrat in größerer Menge herzustellen, blieben erfolglos.

Durch Kochen mit Äthylalkohol verwandelte sich Chlor-o-nitrobenzyldesoxybenzoïn in Äthoxy-o-nitrobenzyldesoxybenzoïn (Fp. 128°—129°),



welches durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr o-Nitrobenzaldesoxybenzoïn (Keton A) (Fp. 116°—117°) ergab.

Zunächst wurde versucht, das stereoisomere o-Nitrobenzaldesoxybenzoïn durch Umlagerung der schon erhaltenen Modifikation (Keton A) zu gewinnen. Zu diesem Zweck exponierte ich eine Jod-Benzollösung derselben längere Zeit dem direkten Sonnenlicht, wobei neben viel unverändertem Keton eine kleine Menge eines Stereoisomeren sich bildete. Es stellte lange Nadeln dar (Fp. 108°—109°), und war etwas heller gelb als die andere Form. Dieser Modifikation (Fp. 108°—109°) habe ich den Namen Keton B beigelegt. Dieselbe Umlagerung fand statt durch die Einwirkung von wenig Salzsäuregas auf eine Benzollösung des Ketons A; längeres Kochen einer Jod-Benzollösung desselben brachte jedoch keine Umwandlung hervor.

Die Umlagerungsversuche mit dem Keton B verliefen in folgender Weise: Durch den Einfluß des direkten Sonnenlichts auf seine Jod-Benzollösung und durch Behandeln seiner Benzollösung mit wenig Salzsäuregas entstanden größere Mengen des Ketons A. Andauerndes Kochen seiner Jod-Benzollösung verursachte keine Umlagerung, woraus man schließen darf, daß

die beiden o-Nitrobenzaldesoxybenzoïne gegen diese Einwirkung beständig sind, denn auch das Keton A erlitt hierbei gleichfalls keine Veränderung.

Die Umlagerungen der beiden o-Nitrobenzaldesoxybenzoïne sind also gegenseitig; sie verlaufen nicht vollständig, sondern es wird ein Gleichgewichtszustand erreicht; das Keton A ist das beständigste.

Außer diesen Umlagerungen habe ich noch einige weitere Versuche angestellt.

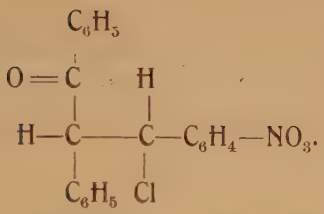
Dreitägiges Erhitzen des Ketons A auf 160° lieferte kein Isomeres, ein längeres Erhitzen hatte nur eine Verschmierung der Substanz zur Folge. Viertägiges Erhitzen mit Naphtalin auf 200° führte zu einem sehr schmierigen Produkt, woraus eine sehr geringe Menge weißer Nadeln (Fp. 213°—214°) gewonnen wurde. Wegen der schlechten Ausbeuten (etwa 2%) konnte die Substanz nicht näher untersucht werden. Ob sie ein Isomeres oder ein Polymeres des o-Nitrobenzaldesoxybenzoïns ist, kann ich daher nicht angeben.

Viertägiges Erhitzen des Ketons B mit Naphtalin auf 200° lieferte nur unveränderte Substanz. Bildung des Ketons A oder der oben erwähnten weißen Nadeln (Fp. 213°—214°) war nicht eingetreten; übrigens war die Verschmierung bei weitem nicht so stark wie beim Keton A.

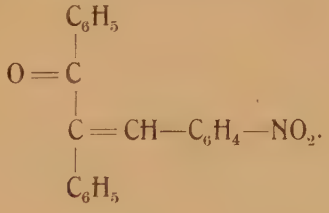
III.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit m-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

Bei der Einwirkung trockenen Salzsäuregases auf eine trockene ätherische Lösung von Desoxybenzoïn und m-Nitrobenzaldehyd entstand das Chlor-m-Nitrobenzyldesoxybenzoïn



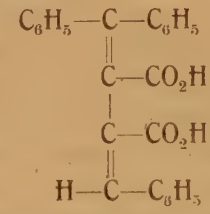
Durch Kochen mit Kalilauge ließ sich Salzsäure aus dieser Verbindung abspalten, wodurch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle (Fp. 82°—83°) und auch kleinere Mengen gelber Kristalle (Fp. 87°—88°) sich bildeten. Ich nenne die erste Verbindung (Fp. 82°—83°), das Hauptprodukt der Reaktion, kurz Keton A, und die zweite (Fp. 87°—88°) Keton B. Sie besaßen dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht, und ließen sich, wie später gezeigt werden soll, teilweise in einander überführen; ferner entfärbten sie Permanganatlösung. Sie sind strukturidentisch; folgende Formel wurde ihnen zugesprochen:



Das Keton B wurde beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln fast vollständig in einen neuen weißen Körper (Fp. 92°—93°) verwandelt, den ich als Keton C bezeichnet habe. Er entfärbt Permanganatlösung und hat dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht als Keton B. Beim Umkristallisieren bleibt das Keton C in der Regel unverändert, zuweilen aber liefert es eine geringe Menge des Ketons B. Wie unten gezeigt werden wird, müssen die beiden Ketone B und C als zwei wirklich verschiedene chemische Verbindungen angesehen werden und nicht etwa als zwei verschiedene Kristallformen eines einzigen Ketons.

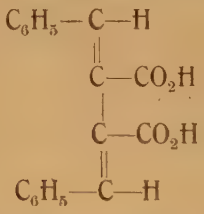
Sie sind also isomer und nicht nur zwei Modifikationen einer dimorphen Substanz. Es existieren also im ganzen drei strukturidentische m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne, während man nach der Lehre der Stereochemie nur zwei solche Verbindungen erwarten sollte.

Solche Ausnahmen sind schon bekannt. Beispielsweise fanden Stobbe und von Vigier,[1]) daß das Anhydrid der Benzaldiphenylitakonsäure



in drei strukturidentischen Formen auftrat, während theoretisch nur zwei zu erwarten waren.

Dieselben Beobachter und auch Naoum[2]) machten die Entdeckung, daß vier Anhydride der Dibenzalbernsteinsäure



existierten; nach der Theorie sollten nur drei erhältlich sein.

Ein ähnlicher Fall von Überschreitung der Zahl der theoretisch möglichen Isomeren um eins wird im nächsten Kapitel Erwähnung finden.[3])

[1]) von Vigier, Inaug.-Dissert., Leipzig 1904.

[2]) Naoum, Inaug.-Dissert., Leipzig 1898. Siehe auch C. 1900 II, 561.

[3]) Ähnliche Isomerieverhältnisse scheinen bei den schon erwähnten Benzaldesoxybenzoïnen vorzuliegen. Das Isoketon liefert beim Umkristallisieren entweder gelbe Säulen oder farblose Nadeln, welche bei der gleichen Temperatur schmelzen. Ihre gegenseitigen Beziehungen werden augenblicklich von Prof. Dr. Stobbe eingehend studiert. Vergl. Niedenzu, Inaug.-Dissert., Leipzig 1901, Seite 50.

Die Versuche, durch welche ich die Isomerie der drei m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne nachgewiesen habe, sind folgende:

1. Gegenseitige Umlagerung der drei Ketone.

Die Methoden waren, wie gewöhnlich, Belichtung der Jod-Benzollösungen, Kochen derselben, Einwirkung von wenig Salzsäuregas auf die Benzollösungen und bloßes Erhitzen. Die Resultate sind unten eingeführt. In der ersten Spalte ist die Methode angegeben und in der zweiten, dritten und vierten findet man diejenigen Ketone, die von mir aus den Reaktionsmassen isoliert worden sind.

Methode	Aus Keton A	Aus Keton B	Aus Keton C
Belichtung	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C
Kochen	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C
Salzsäure	Ketone A und B (C nicht vorhanden)	Ketone A und B (C nicht vorhanden)	Ketone A, B und C
Erhitzen[1])	Ketone A, B und C	Ketone B[2]) und C (A nicht vorhanden)	Keton C, keine Umlagerung

Die Umlagerungen verliefen also wieder nicht vollständig, wahrscheinlich herrschen Gleichgewichtszustände zwischen diesen drei Ketonen. Das Keton C scheint die beständigste Form zu sein.

2. Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen gleicher Anteile zweier Ketone.

Hierbei zeigte sich, daß Gemische von A und B, ferner von A und C wesentliche Schmelzpunktsdepressionen ergaben,

[1]) Die wieder erstarrten Schmelzflüsse wurden aus Alkohol umkristallisiert und die einzelnen Kristalle mechanisch abgesondert.

[2]) Da das Keton B beim Schmelzen vollständig in das Keton C übergeht, so ist zu vermuten, daß sich der Anteil von B erst beim Umkristallisieren gebildet hat.

daß dagegen ein Gemisch von B und C nur den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Ketons C zeigte.

Hieraus folgt, daß B durch Erhitzen in C umgewandelt wird. Das kann auch direkt bewiesen werden. Man braucht nur das Keton B (Fp. 87°—88°) zu schmelzen, fünf Minuten flüssig zu erhalten, dann erstarren zu lassen, um beim nochmaligen Erhitzen den scharfen Schmelzpunkt des höher schmelzenden Ketons C (Fp. 92°—94°) zu beobachten.

3. Impfversuche mit übersättigten Lösungen der drei Ketone.

Diese Versuche ergaben, daß die übersättigten Lösungen eines Ketons (z. B. A) beim Impfen mit anderen Ketonen fast immer nur das ursprünglich aufgelöste Keton (A) ausgeschieden hatten, ein Beweis dafür, daß die gelösten Ketone keine chemische Umlagerung bei Gegenwart eines fremden Kristalls erfahren haben.

VI.

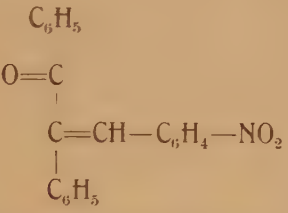
Kondensation von Desoxybenzoïn mit p-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

Im Vergleich mit den vorhergehenden Reaktionen ging diese etwas anders vor sich.

Beim Zusammenbringen von Desoxybenzoïn und p-Nitrobenzaldehyd in absolut alkoholischer Lösung und Sättigung mit Chlorwasserstoffgas entstanden, außer einer kleinen Menge eines p-Nitrobenzaldesoxybenzoïns (des Ketons C, Fp. 142° bis 143°, siehe unten), drei chlorhaltige Substanzen, die bei 124° bis 126°, 137°—139° und 157°—158° schmolzen. Wie später gezeigt wird, waren sie wahrscheinlich Gemische; es gelang nicht, eine Trennung auszuführen. Beim Kondensieren in trockener ätherischer Lösung wurden die chlorhaltigen Substanzen Fp. 137°—139° und 157°—158° gewonnen.

Durch Behandeln der bei 157°—158° schmelzenden Sub-

stanz mit siedender Kalilauge wurde ein p-Nitrobenzaldesoxybenzoïn (Fp. 160°—161°)



gebildet. Ich bezeichne diese Verbindung als das Keton A. Sie war ein gelber Körper, der Permanganatlösung zu reduzieren vermochte.

Einmal aber entstand statt dieses Körpers ein p-Nitrobenzaldesoxybenzoïn des Schmelzpunktes 142°—143° (das Keton C), welches gleichfalls eine gelbe Farbe besaß und ebenfalls Permanganatlösung entfärbte.

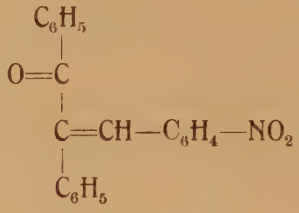
Die Einwirkung von kochender Kalilauge auf die andere bei 137°—139° schmelzende chlorhaltige Substanz lieferte ein drittes p-Nitrobenzaldesoxybenzoïn (Fp. 126°—127°) — das Keton B —, dessen gelbe Kristalle Permanganatlösung entfärbten.

Die Umlagerungen dieser drei Ketone in einander erfolgten nach den gewöhnlichen Methoden, durch Belichtung, Kochen der Lösungen bei Gegenwart von Jod, und Einwirkung von Salzsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist. In der ersten Spalte ist die Methode angegeben, in der zweiten, dritten und vierten findet man diejenigen Ketone, die aus dem Reaktionsprodukt isoliert worden sind.

Methode	Beim Keton A	Beim Keton B	Beim Keton C
Belichtung	Die Ketone A, B und C.	Die Ketone A und B.	Die Ketone A und B.
Kochen der Lösung mit Jod.	Die Ketone A und B.	Die Ketone A und B.	Die Ketone A, B und C.
Einwirkung von Salzsäure.	Die Ketone A, B und C.	Die Ketone A und B.	— —

Die Umlagerungen waren also wieder gegenseitig und nicht vollständig. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die zwei Ketone A und B gelang es, annähernd einen Gleichgewichtszustand nachzuweisen. Es hatten sich etwa gleiche Mengen der beiden Ketone gebildet.

Diese drei Ketone, A, B und C, besitzen dasselbe Molekulargewicht und zeigen analoges chemisches Verhalten, müssen daher als drei strukturidentische Formen von p-Nitrobenzaldesoxybenzoïn



betrachtet werden; zu bemerken ist, daß dieser Formel nur zwei raumisomere Verbindungen entsprechen können.

Die gegenseitigen Umlagerungen dieser drei p-Nitrobenzaldesoxybenzoïne, ihr Verhalten beim Schmelzen, die Bestimmung der Schmelzpunkte von Ketongemischen, die Impfversuche an übersättigten Lösungen und unterkühlten Schmelzflüssen führten zu ähnlichen Resultaten, wie bei den isomeren m-Nitroketonen.

V.

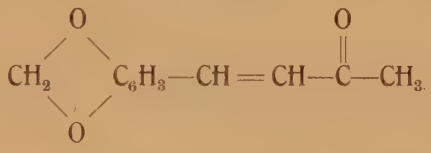
Kondensation von Acetophenon mit o-Methoxybenzaldehyd.

Unter dem Einfluß von Natronlauge ließen sich Acetophenon und o-Methoxybenzaldehyd glatt kondensieren unter Bildung von o-Methoxybenzalacetophenon (Fp. 58°—59°)

Umlagerungsversuche (Belichtung, Kochen der jodhaltigen Lösung, Erhitzen) führten zur Bildung eines Harzes, aus dem ich kein isomeres Keton isolieren konnte.

VI.

Das gelbe Piperonylidenaceton (Fp. 107°) kann man herstellen durch Kondensation von Piperonal und Aceton mittelst Natronlauge. Es besitzt die Formel



und ist kaum löslich in Wasser. Ich habe es das Keton A genannt. Sein Stereoisomeres (weiß, Fp. 111°, das Keton B) ist in heißem Wasser ziemlich löslich und entsteht aus dem Keton A beim Kochen mit Wasser.

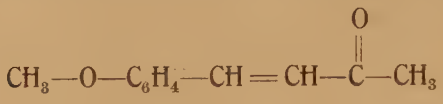
Durch Insolation ließen sich beide Körper teilweise in einander umlagern, während beim Kochen der jodhaltigen Lösungen und beim Erhitzen keine Umlagerung stattfand. Das Keton A ist die beständigere Form.

VII.

Piperonylidenacetophenon (Fp. 122°) ist bis jetzt in nur einer Form bekannt, bei Belichtung seiner jodhaltigen Benzollösung bildete sich neben unverändeter Substanz nur Harz, woraus kein Stereoisomeres zu isolieren war.

VIII.

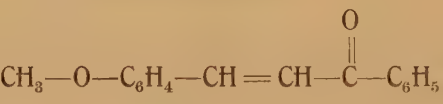
Von Anisylidenaceton (Fp. 72°—74°)



ist auch nur eine Form bekannt. Belichtung oder Kochen seiner jodhaltigen Benzollösung lieferte kein einheitliches Isomeres, es war etwas gelbes Harz entstanden.

IX.

Nur ein Anisylidenacetophenon



ist bekannt. Es wurde versucht das Stereoisomere darzustellen.

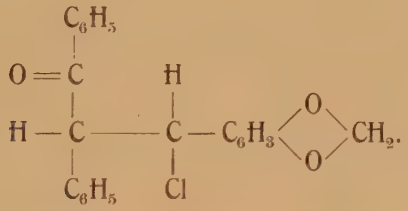
Diese Verbindung wurde durch Belichtung einer jodhaltigen Lösung partiell in ein rotes Harz verwandelt, welches zur Entfernung der ursprünglichen Substanz mehrmals mit heißem Ligroin ausgezogen wurde. Da dieses Harz auf keine Weise kristallisieren wollte, wurde zunächst versucht, sein Semikarbazon zu erhalten. Hierbei bildete sich neben dem Hydrazodicarbonamid ein Harz, aus dem keine kristallinischen Produkte erhalten wurden.

Experimenteller Teil.

I.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit Piperonal mittelst Salzsäure.

Darstellung des Chlorpiperonyldesoxybenzoïns.



2 Gewichtsteile Desoxybenzoïn (1 Mol.) und 3 Gewichtsteile Piperonal (etwas mehr als 2 Mol.) wurden in 4 Gewichtsteilen trockenen Äthers gelöst. Dann wurde die in Eis gekühlte Lösung mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene gelbliche Masse wurde abfiltriert, mit Wasser und dann mit Benzol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Chlorpiperonyldesoxybenzoïn bildet ein weißes kristallinisches Pulver und schmilzt bei 167°—168° (mit Zersetzung). Diese Substanz löst sich leicht in heißem Benzol, ist aber schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, selbst beim Kochen.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

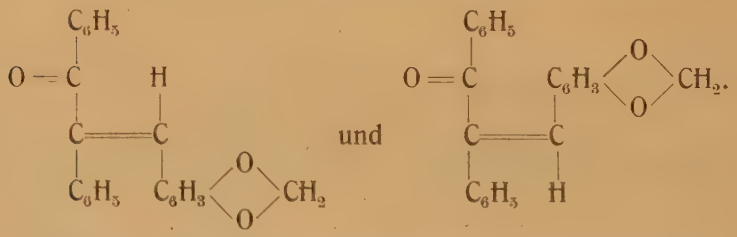
I. 0,1378 g Substanz lieferten 0,3660 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.
II. 0,1760 g „ „ 0,0698 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3Cl$	Gefunden I.	II.
C = 72,43 %	72,44 %	—
H — 4,66 %	4,64 %	—
Cl = 9,75 %	—	9,81 %.

Aus den Reaktionsmutterlaugen gewinnt man gelbe Kristalle des von Klages und Tetzner[1]) beschriebenen Körpers $C_{22}H_{15}O_2Cl$ (Fp. 203°—204°).

Die Ausbeute an Chlorhydrat (Fp. 167°—168°) beträgt in der Regel ungefähr die Hälfte (zuweilen 80 %) des angewendeten Desoxybenzoïns. Wenn man weniger Piperonal nimmt oder die Kondensation bei höheren Temperaturen ausführt, so wird die Ausbeute herabgedrückt.

Darstellung der beiden Piperonylidendesoxybenzoïne.



Beim Kochen mit Wasser wurde Chlorpiperonyldesoxybenzoïn allmählich in ein dunkles Öl umgewandelt; das Wasser zeigte eine saure Reaktion. Das Kochen wurde fortgesetzt bis eine Probe des Öls nach dem Waschen mit Wasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im trockenen Luftstrom entfernt. Es hinterblieb ein dunkles dickflüssiges Öl, welches stark nach Piperonal roch und nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure teilweise erstarrte. Die Masse wurde auf einem Tonteller abgepreßt und das zurückbleibende gelbliche Produkt aus Alkohol unter Zusatz

[1]) a. a. O.

von Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise bekommt man weiße und gelbe Prismen, welch' letztere etwas löslicher in Alkohol und Ligroin sind als die weißen. Jedoch liegen die Löslichkeiten so nahe zusammen, daß die Trennung weniger gut durch fraktionierte Kristallisation, besser durch Auslesen der verschiedenen Gebilde zu verwirklichen ist. Man erhält die isomeren Ketone in großen Kristallen, wenn man ihre ätherische Lösung verdunsten läßt. Die weißen Kristalle (Keton A) schmelzen bei 128°—129°, die gelben bei 119°—120°; diese gelben Kristalle habe ich Keton B genannt. Die beiden Körper lösen sich leicht in Benzol, leicht in siedendem Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

Nach dem Abpressen des Rohprodukts wurde der Rückstand aus dem Tonteller mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde das hinterbleibende Öl lange Zeit im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Es erstarrte wieder zum Teil und die feste Masse enthielt viel mehr vom gelben Keton B als der zuerst kristallisierte Anteil.

Eine Analyse des Ketons A ergab:

0,1528 g Substanz gaben 0,4505 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{16}O_3$	
C = 80,49%	80,41
H = 4,88%	5,05.

Die Analyse des Ketons B lieferte folgende Werte:

I. 0,1685 g Substanz ergaben 0,4965 g CO_2 und 0,0753 g H_2O
II. 0,1710 g „ „ 0,5025 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_3$	I.	II.
C = 80,49%	80,36%	80,14%
H = 4,88%	4,97%	4,90%.

Die beiden Ketone geben mit konz. Schwefelsäure dunkelrote Lösungen, die beim Stehen dunkelbraun werden. Eine kalte Kaliumpermanganatlösung wurde von den beiden Substanzen sowohl in NaOH-alkalischer Methylacetatlösung als auch in Essigsäurelösung sofort entfärbt. In Chloroformlösung

absorbieren sie Brom mit Leichtigkeit, das Keton B reagiert etwas schneller als das Keton A. Die beiden Ketone sind also ungesättigt.

Die Versuche, das Chlorhydrat durch Kochen mit wässerigen Lösungen von Natriumkarbonat und Kalihydrat oder mit einer Benzollösung von Anilin in die ungesättigten Ketone überzuführen, waren erfolglos. Ich erhielt nur harzige Produkte.

Umlagerungen der beiden Piperonylidendesoxybenzoïne.

I. Versuche mit dem Keton A.

1. Eine Lösung dieses Ketons in Jod-Benzollösung wurde 8 Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt (März und April).

Nach dieser Zeit wurde die Lösung mit Natriumthiosulfat entfärbt und das Benzol im trockenen Luftstrom abgedunstet. Es hinterblieb eine dunkle harzige Masse, aus welcher keine Kristalle isoliert werden konnten. Ganz abweichend hiervon verlief der folgende Versuch, bei dem eine Lösung im Sommer vier Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, dann mit Thiosulfat behandelt und im trockenen Luftstrom abgedunstet worden war. Der Rückstand wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, und lieferte, neben unverändertem Keton, etwa 70% des Ketons B.

2. Eine Lösung des Ketons in Jod-Benzollösung wurde 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und, nach dem Erkalten, mit Thiosulfatlösung geschüttelt, um das Jod zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert und lieferte ein Gemisch der Ketone A und B, welch' letzteres jedoch nur in kleinen Mengen erhalten wurde.

3. Etwas vom Keton A wurde vier Tage in einem mit einem Kork geschlossenen Glührörchen auf 160° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die dunkle zähe Masse mit Benzol ausgezogen, das Benzol abgedampft und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Es bestand hauptsächlich aus dem Keton A, nur wenig vom Keton B war vorhanden.

II. Versuche mit dem Keton B.

1. Eine Lösung dieser Verbindung in Jod-Benzollösung wurde vier Tage im Sommer belichtet. Nach dem Behandeln mit Thiosulfat und Verdunsten im trockenen Luftstrom hinterblieb ein Rückstand, der beim Umkristallisieren aus Alkohol ein Gemenge der beiden Ketone ergab, die Ausbeute an dem Keton A war sehr gering.

2. Eine Lösung des Ketons B in Jod-Benzollösung wurde 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann mit Thiosulfat behandelt und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren des Produkts aus Alkohol bekommt man, neben viel unverändertem Keton, kleinere Mengen des isomeren Ketons A.

3. Etwas vom Keton B wurde in einem Glühröhrchen vier Tage auf 160° erhitzt. Nach dem Ausziehen der zähen Masse mit heißem Benzol, Eindampfen und Umkristallisieren aus Alkohol, bestand das Produkt aus einem Gemisch der beiden Ketone A und B. Die Ausbeute an dem Keton A war ziemlich gut.

Um zu zeigen, daß die Verschiedenheit der beiden Ketone nicht von Dimorphismus herrühren konnte, wurde der Schmelzpunkt eines Gemisches von genau gleichen Gewichtsteilen der beiden Formen bestimmt, er lag bei 102°—106°. Wären die zwei Körper dimorph, so würde das Gemisch den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Ketons haben, d. h. 128°—129°.

Verhalten von Chlorpiperonyldesoxybenzoïn gegen Äthyl- und Methylalkohol.

Bei einem Versuche, das Chlorpiperonyldesoxybenzoïn aus Äthylalkohol umzukristallisieren, wurde die Beobachtung gemacht, daß der Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts unscharf und niedriger war als der des ursprünglichen Körpers.

Um die Reaktion weiter zu verfolgen, wurde das Chlorpiperonyldesoxybenzoïn mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Äthylalkohols gekocht. Der Körper löste sich allmählich auf. Man erhielt eine Flüssigkeit, die zuerst gelb und dann gelblich braun wurde. Nach sechsstündigem

Kochen gab die Lösung beim Erkalten ein kristallinisches Produkt, welches abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde; die so gewonnenen weißen Kristalle waren chlorfrei und schmolzen bei 114°—115°. Die Reaktionsmutterlaugen reagierten sauer gegen Lackmus. Wenn man das Kochen zu lange fortsetzt, so wird die ganze Substanz verschmiert.

Die Verbindung löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in heißem Alkohol, schwer in Ligroin, und scheidet sich unverändert aus diesen Lösungsmitteln aus.

Beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt verlor der vakuumtrockene Körper nicht an Gewicht und konnte deshalb keinen Kristallalkohol enthalten.

Die Analyse ergab:

I. 0,1905 g Substanz lieferten 0,5380 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.
II. 0,1510 g „ „ 0,4285 g CO_2 „ 0,0845 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{22}O_4$	I.	II.
C = 77,01 %	77,02 %	77,39 %
H = 5,88 %	5,96 %	6,22 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Messen der Siedepunktserhöhung nach Beckmann lieferte folgende Werte:

Lösungsmittel: Chloroform.

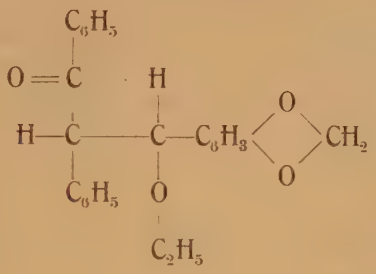
Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4$:
34,66	0,3345	0,098°	360	374
34,66	0,6325	0,187°	357	

Eine Lösung der Substanz in Essigsäure entfärbte eine kalte Permanganatlösung nicht, die Verbindung ist deshalb gesättigt.

0,8 g der Substanz wurde in 24 g Chloroform gelöst und eine Lösung von 0,4 g Brom in 10 g Chloroform allmählich zugegeben; die Bromlösung erlitt keine Entfärbung. Nach

mehrtägigem Stehen in einem geschlossenen Gefäß, wobei die Farbe der Lösung etwas heller wurde und sich Bromwasserstoff entwickelte, entfernte man das Chloroform im trockenen Luftstrom, es hinterblieb ein rotes Harz, das die Halogenreaktion zeigte und welches nicht näher untersucht wurde.

Dieser Körper (Fp. 114°—115°) ist daher gesättigt und muß als Äthoxypiperonyldesoxybenzoïn



aufgefaßt werden.

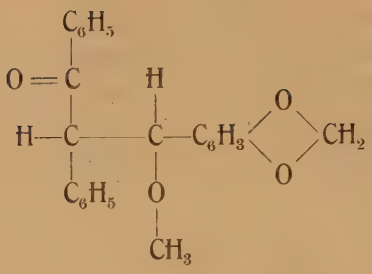
Beim langen Kochen mit Methylalkohol löste sich Chlorpiperonyldesoxybenzoïn zu einer rotgelben Flüssigkeit, die mehrere Stunden gekocht wurde. Da sich beim Erkalten nichts ausschied, wurde der Lösung Wasser zugegeben, wobei ein rotes, beim Reiben erstarrendes Öl ausfiel, welches abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Die Substanz bildete weiße Kristalle, die den Schmelzpunkt 119° bis 120° besitzen. Die Reaktionsmutterlaugen zeigten eine saure Reaktion.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,1737 g Substanz ergaben 0,4860 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{20}O_4$	
C = 76,66 %	76,39 %
H = 5,55 %	5,65 %.

Diese Verbindung, Methoxypiperonyldesoxybenzoïn,

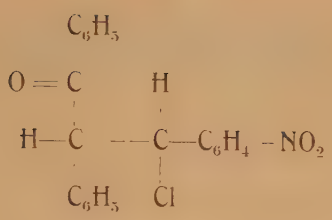


ist leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, sehr löslich in heißem Methylalkohol. Sie schmilzt höher als das entsprechende Äthylderivat (Fp. 114°—115°), eine Tatsache, die sehr häufig beim Vergleiche homologer Methoxy- (—OCH_3) und Äthoxyverbindungen (—OC_2H_5) konstatiert worden ist.

II.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit o-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

Durch eine in Eis gekühlte Lösung von 7 Gewichtsteilen Desoxybenzoïn (1 Mol.) und 6 Gewichtsteilen o-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) in 36 Gewichtsteilen trockenen Äthers wurde ein Strom getrockneten Salzsäuregases 6 Stunden lang geleitet. Die Lösung färbte sich tief gelb und es schied sich ein Gemisch von gelben und weißen Kristallen aus. Nach dreitägigem Stehen in Eis wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und dann mit Äther gewaschen. Etwas von den weißen Kristallen wurde mechanisch von den gelben getrennt und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so kleine, farblose, tafelförmige Kristalle, die bei 132°—133° schmelzen und eine Chlorreaktion zeigen. Der Analyse nach müssen sie aus Chlor-o-nitrobenzyldesoxybenzoïn



bestehen:

0,1493 g Substanz lieferten 0,3781 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.

Berechnet für: $C_{21}H_{16}O_3NCl$	Gefunden:
C = 68,95	69,07 %
H = 4,38	4,58 %.

Die Substanz ist nicht sehr beständig, beim Stehen wird sie gelb und entwickelt Salzsäure. Sie ist schwer löslich in Äther, leichter in heißem Benzol; die Lösungen sind sehr unbeständig und sind zuerst farblos, färben sich aber bald gelb. Aus diesen Gründen ist es schwer, diesen Körper rein darzustellen.

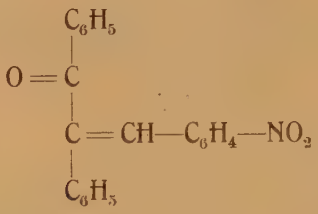
Aus dem Reaktionsprodukt wurde etwas von dem gelben Körper mechanisch von dem weißen getrennt und aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert. Die Substanz bildet hellgelbe Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 116°—117° liegt. Sie ist chlorfrei.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,2040 g Substanz lieferten 0,5730 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.
2. 0,1860 g „ „ 7,1 ccm N bei 23° und 749 mm.
3. 0,1780 g „ „ 7,3 ccm N bei 21° „ 749 mm.

Berechnet für: $C_{21}H_{15}O_3N$	Gefunden: I.	II.	III.
C = 76,59 %	76,60 %	—	—
H = 4,56 %	4,54 %	—	—
N = 4,25 %	—	4,24 %	4,59 %.

Bei dieser Reaktion entsteht also sowohl o-Nitrobenzaldesoxybenzoïn Fp. 116°—117° (Keton A)



als auch das Chlorhydrat (Fp. 132°—133°).

Das Keton A ist leicht löslich in Benzol und Chloroform und in heißem Aceton, schwerer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Eine heiße Acetonlösung scheidet beim Abkühlen sehr große tiefgelbe Kristalle des Körpers aus.

Die Reaktionsmutterlaugen hinterließen beim Eindunsten im trockenen Luftstrom ein Gemisch des Ketons A und des Chlorhydrats. Sowohl dieses Gemisch als auch das ausgeschiedene Produkt wurden mehrere Stunden mit einer 20 %igen Lösung von Anilin in Benzol gekocht, um die Salzsäure abzuspalten. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde der dunkle Rückstand mit Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise gewinnt man das Keton A, das isomere Keton B war nicht zu finden. Statt einer Anilinlösung kann man 5 %ige Kalilauge verwenden, aber das so erhaltene Produkt ist etwas ölig.

Die Ausbeute ist sehr gut, die Mengen des bei der Synthese entstehenden Chlorhydrats und Ketons A sind ungefähr gleich.

Bei Ausführung der Kondensation wurde einmal ein Produkt erhalten, das teilweise fest und teilweise ölig war. Das Öl erstarrte zum größten Teil nach kurzem Stehen und die beiden Anteile lieferten beim partiellen Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung das Keton A, außerdem gelblichweiße Tafeln, die eine Chlorreaktion zeigten und nach mehr-

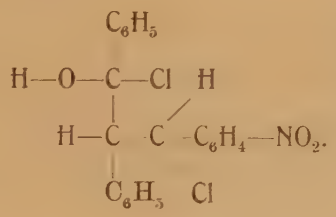
maligem Umkristallisieren aus kaltem Äther bei 162°—163° schmolzen. Diese Substanz ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Kochen mit Benzol unter Entwickelung von Salzsäure.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1840 g Substanz lieferten 0,1295 g AgCl.

Berechnet für das Monochlorhydrat:	Berechnet für das Dichlorhydrat:	Gefunden:
$C_{21}H_{16}O_3NCl$	$C_{21}H_{17}O_3NCl_2$	
Cl = 9,71 %	17,66 %	17,48 %.

Diese Chlorverbindung ist dann wahrscheinlich ein Dichlorhydrat von der Formel



Da die Menge dieser Verbindung sehr gering war, konnte leider keine weitere Untersuchung gemacht werden.

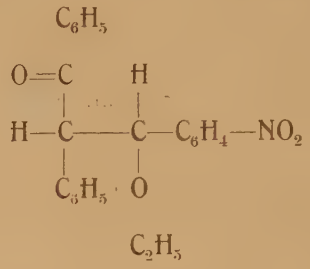
Nach mehrstündigem Kochen mit Äthylalkohol lieferte das Chlor-o-nitrobenzyldesoxybenzoïn (Fp. 132°—133°) beim Abkühlen der Lösung gelbliche sechsseitige Tafeln, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 128°—129° schmolzen und sich als stickstoffhaltig erwiesen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1315 g Substanz lieferten 0,3515 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
II. 0,1245 g „ „ 0,3330 g CO_2 „ 0,0620 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{23}H_{21}O_4N$	I.	II.
C = 73,60 %	72,90 %	72,95 %
H = 5,60 %	5,19 %	5,54 %
N = 3,73 %.	—	—

Obwohl diese Zahlen mit den theoretischen Werten nicht gut übereinstimmen, darf man aus der Analogie des Verhaltens von Chlorpiperonyldesoxybenzoïn schließen, daß der Körper Äthoxy-o-nitrobenzyldesoxybenzoïn



ist. Es muß also ein gemischter Äther sein.

Zum Beweise hierfür wurde eine kleine Menge der Substanz 5 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohrs, wobei kein Druck zu bemerken war, wurde die gelbliche Reaktionsmasse mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die gekühlte Lösung schied Kristalle des Ketons A aus. Auf diese Weise wurde also Äthylalkohol aus der Verbindung (Fp. 128°–129°) abgespalten.

Da sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte leider keine weitere Analyse ausgeführt werden.

Umlagerungen des Ketons A.

Gewinnung des isomeren Ketons B.

1. Eine Lösung des Ketons A in Jod-Benzollösung wurde 3 Monate im direkten Sonnenlichte stehen gelassen. Die Belichtung geschah im Sommer. Nach dieser Zeit wurde die Lösung mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, abfiltriert und das Benzol im trockenen Luftstrome abgeblasen; es hinterblieb eine halbfeste Masse, die beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zum größten Teil erstarrte und nach dem

Abpressen auf einem Tonteller aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Die Lösung schied unverändertes Keton aus und auch lange dünne Prismen, die gelb sind und bei 108° 109° schmelzen. Diese Substanz ist etwas löslicher in Alkohol als das Keton A; die beiden Körper können auf diese Weise ziemlich gut getrennt werden, doch gelingt dies meist besser durch Auslesen der Kristalle. Diesen Körper (Fp. 108° 109°) nenne ich Keton B. Die Ausbeute beträgt etwa 10% des Ketons A.

Die Resultate der Analyse waren:

0,1810 g Substanz ergaben 6,7 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3$:	Gefunden:
N = 4,25%	4,28%.

Das Keton B löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, leicht in heißem Aceton. Es ist nicht so tiefgelb wie das Keton A. Die beiden geben mit konzentrierter Schwefelsäure tiefgelbe Lösungen, die bei der Verdünnung mit Wasser nahezu farblos werden.

2. Eine Lösung von 2 g des Ketons A in 27 g Jod-Benzollösung wurde 12 Stunden gekocht. Nach Behandeln der Lösung mit Thiosulfat zur Entfernung des Jods und Eindampfen wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert; er bestand nur aus unverändertem Keton. Selbst bei einwöchigem Kochen mit der Jod-Benzollösung war keine Veränderung der Substanz zu beobachten. Es hatte somit keine Umlagerung stattgefunden.

3. Durch eine Benzollösung des Ketons A wurde trockenes Salzsäuregas einige Minuten geleitet. Nach 10tägigem Stehen verdunstete man die Lösung im trockenen Luftstrome und kristallisierte den etwas chlorhaltigen Rückstand aus Alkohol um. Neben dem ursprünglichen Keton wurde auch das Keton B in ungefähr zehnprozentiger Ausbeute erhalten.

4. Nach dreitägigem Erhitzen des Ketons A in einem geschlossenen Röhrchen auf 160° lieferte die dunkel gefärbte

Masse beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nur unverändertes Produkt. Beim längeren Erhitzen bekommt man eine schmierige Masse, worin kein Isomeres zu finden ist.

5. 5 g Keton A und 10 g Naphtalin ergaben beim fünfstündigen Erhitzen auf 200° in einem geschlossenen Rohre ein dunkles Reaktionsgemisch, welches man mit heißem Benzol extrahieren konnte. Nach Abdampfen des Benzols wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, um das Naphtalin wegzuschaffen; er lieferte beim wiederholten Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle viel unveränderte Substanz und auch eine sehr kleine Menge weißer Nadeln, die bei 213° - 214° schmolzen und leichter löslicher in Alkohol sind als das Keton A.

Ein Gemisch von 10 g Keton und 10 g Naphtalin wurde 4 Tage auf 200° erhitzt. Nach dem Extrahieren mit heißem Benzol, Abdampfen und Behandeln mit Wasserdampf blieb ein braunes sehr verharztes Produkt zurück, welches beim Auflösen in Benzol und Überschichten der Lösung mit Ligroin eine kleine Menge fester Substanz ergab. Sie erwies sich nach Umkristallisieren aus Alkohol als der bei 213° - 214° schmelzende, in weißen Nadeln kristallisierende Körper (s. o.). Aus den Mutterlaugen konnte kein kristallinisches Produkt mehr erhalten werden. Die Menge dieses Körpers, die nur ungefähr 0,2 g betrug, war zu gering, um weitere Versuche anzustellen. Vielleicht ist die Verbindung ein Polymeres des Ketons A.

Nach mehrstündiger Belichtung des festen gepulverten Ketons A war eine ganz merkliche Verblassung eingetreten, wahrscheinlich bedingt durch partielle Umlagerung.

Umlagerungen des Ketons B.

1. Eine Lösung dieser Substanz in Jod-Benzollösung wurde 5 Tage im Sommer belichtet. Nach dem Schütteln mit Thiosulfat und Verdunsten des Benzols im trockenen Luft-

strom lieferte das rückständige Produkt beim Umkristallisieren aus Alkohol ungefähr gleiche Mengen der beiden isomeren Ketone.

2. Eine Lösung dieses Isomeren in Jod-Benzollösung wurde 24 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann mit Thiosulfat geschüttelt und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bestand der Rückstand nur aus unveränderter Substanz. Eine Umlagerung war also nicht eingetreten; die beiden Ketone A und B zeigen dasselbe Verhalten gegen siedende Jod-Benzollösung.

3. Eine Benzollösung des Ketons B wurde einige Minuten mit getrocknetem Salzsäuregas behandelt und in einem geschlossenen Gefäße während einer Woche sich selbst überlassen. Nach Verdunsten im trockenen Luftstrome blieb ein gelbes chlorfreies Produkt zurück, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol etwa gleiche Mengen der beiden Ketone A und B lieferte.

4. Ein Gemisch von 1 Gewichtsteil des Ketons B und 3 Gewichtsteilen Naphtalin wurde zuerst 5 Stunden, dann später 4 Tage, in einem geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Nach dem Ausziehen mit heißem Benzol, Eindampfen der Lösung und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf gab der Rückstand in beiden Fällen beim Umkristallisieren aus Alkohol unveränderte Substanz.

Bestimmungen der inneren Reibung von Benzollösungen der beiden Ketone A und B wurden ausgeführt, um zu sehen, ob zwei solche stereoisomere Formen Viskositätsdifferenzen aufweisen. Die Versuchstemperatur war 25°. Die Resultate waren:

Konzentration der Lösung = 2 g Mol. in 10,000 g Benzol.

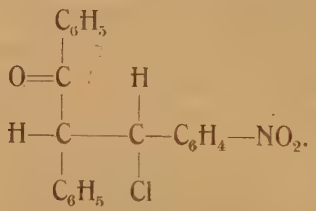
	Keton A	Keton B
Ausflußzeit für Wasser	76,6 Sek.	76,6 Sek.
„ der Lösung	69,0 „	68,6 „
Dichte „ „	0,888	0,889
Konstante „ „	0,800	0,796

Da sich keine Differenzen bei der verwendeten Konzentration zeigen, habe ich die Versuche mit den anderen isomeren Ketonen nicht ausgeführt.[1])

III.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit m-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

Gewinnung des Chlor-m-Nitrobenzyldesoxybenzoïns.



6 Gewichtsteile m-Nitrobenzaldehyd und 7 Gewichtsteile Desoxybenzoïn wurden in 41 Gewichtsteilen trockenen Äthers gelöst, die Lösung in Eis gekühlt und etwa 5 Stunden mit

---

[1]) Diese Versuche wurden auch mit den beiden Niedenzu'schen Benzaldesoxybenzoïnen gemacht. Als Lösungsmittel diente Benzol, die Temperatur war gleichfalls 25°:

I. Konzentration der Lösung = 1 g Mol. in 10,000 g Benzol.

	Keton Fp. 101°—102°	Isoketon Fp. 88°—89°
Ausflußzeit für Wasser	76,6 Sek.	76,6 Sek.
„ der Lösung	62,2 „	62,2 „
Dichte „ „	0,882	0,881
Konstante „ „	0,716	0,715

II. Konzentration der Lösung = 2 g Mol. in 10,000 g Benzol.

	Keton Fp. 101°—102°	Isoketon Fp. 88°—89°
Ausflußzeit für Wasser	76,6 Sek.	76,6 Sek.
„ der Lösung	65,4 „	65,0 „
Dichte „ „	0,884	0,884
Konstante „ „	0,755	0,750

getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Ein weißer kristallinischer Niederschlag fiel bald aus. Nach dreitägigem Verweilen in Eis wurde das reichlich ausgeschiedene Produkt abfiltriert, mit Wasser und dann mit Äther gewaschen, und aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz bildet ein weißes, kristallinisches, chlorhaltiges Pulver, welches bei 177°—178° schmilzt. Die Reaktionsmutterlaugen hinterlassen beim Abdunsten im trockenen Luftstrom eine kleine Menge verunreinigten Produkts. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

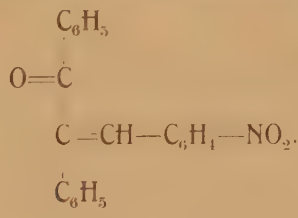
Die Analyse ergab:

I. 0,1673 g Substanz lieferten 0,0672 g AgCl.
II. 0,1672 g „ „ 0,0648 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{16}O_3NCl$	I.	II.
$Cl = 9{,}71\%$	$9{,}93\%$	$9{,}59\%$.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Äther.

Darstellung der drei m-Nitrobenzaldesoxybenzoïne.



Das Chlorhydrat (Fp. 177°—178°) gab nach mehrstündigem Kochen mit 40%iger Kalilauge ein dunkles Öl, welches chlorfrei ist. Nach dem Erkalten wurde das klebrige Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, um das Kalihydrat zu entfernen, und in Äthylacetat gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösung in Eis und Kochsalz schieden sich weiße, feste Massen aus, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert wurden. Wenn man auf die Behandlung mit Äthylacetat verzichtet und direkt aus Alkohol oder sonstigen

Lösungsmitteln umzukristallisieren versucht, bekommt man ein Öl, ferner muß man aus verdünnten Lösungen umkristallisieren, um das Entstehen von Öl zu vermeiden. Es ist auch sehr vorteilhaft, die Lösungen zu impfen. Auf diese Weise wurden hauptsächlich weiße, gut ausgebildete Kristalle gewonnen, die bei 82°—83° schmolzen (das Keton A), und auch eine kleine Menge schwach gelber Kristalle des Ketons B (Fp. 87°—88°). Diese beiden Körper müssen von einander mechanisch durch Auslesen getrennt werden, da sie fast dieselbe Löslichkeit zeigen. Um gut ausgebildete Kristalle zu bekommen, verwendet man am besten Alkohol als Lösungsmittel.

Eine Analyse des Ketons A lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1397 g Substanz gaben 0,3907 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
II. 0,1910 g „ „ 7,3 ccm N bei 740 mm und 15°.
III. 0,1792 g „ „ 7,0 ccm N bei 740 mm und 16°.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.	III.
C = 76,59 %	76,28 %	—	—
H = 4,56 %	5,01 %	—	—
N = 4,25 %	—	4,35 %	4,43 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Ketons A nach der Gefrierpunktsmethode ergab folgende Werte:

Lösungsmittel: Benzol.

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:
9,57	0,1003	0,165°	336	329
9,57	0,1795	0,290°	343	

Die Analyse des Ketons B ergab:

I. 0,1307 g Substanz gaben 0,3663 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
II. 0,2150 g „ „ 8,2 ccm N bei 760 mm und 19,5°.
III. 0,2175 g „ „ 8,8 ccm N bei 758 mm und 24°.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.	III.
C = 76,59%	76,43%	—	—
H = 4,56%	5,00%	—	—
N = 4,25%	—	4,38%	4,51%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Ketons B in Benzollösung nach der Gefrierpunktsmethode ergab:

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:
8,57	0,1225	0,240°	315	329
8,57	0,2245	0,410°	338	

Die beiden Ketone A und B sind leicht löslich in Benzol, Aceton, Äthyl- und Methylacetat, heißem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Essigsäure, schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Benzin und Gasolin und unlöslich in Wasser.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol und aus anderen Lösungsmitteln, wie Benzin und Ligroin, wird das gelbe Keton B (Fp. 87°–88°) fast vollständig in einen weißen Körper (Fp. 92°— 93°) (das Keton C) verwandelt. Wenn man diese beiden Ketone B und C mechanisch von einander trennt und das Keton C umkristallisiert (aus Alkohol oder aus Äther), bleibt es in der Regel unverändert, zuweilen aber liefert es ein wenig von dem Keton B. Bei Anwesenheit des Ketons A ist das Keton B viel beständiger, und kann dann mit wenig Veränderung umkristallisiert werden.

Bei der Analyse des Ketons C wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,2092 g Substanz lieferten 0,5848 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.
II. 0,2255 g „ „ 8,9 ccm N bei 758 mm und 26°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.
C = 76,59%	76,23%	—
H = 4,56%	4,87%	—
N = 4,25%	—	4,37%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung desselben Ketons C durch Messen der Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ergab folgende Resultate:

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:
15,70	0,2685	0,270°	335	329
15,70	0,4305	0,420°	346	

Dieses Keton C[1]) löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die drei Ketone A, B und C.

Das Keton A	Das Keton B	Das Keton C
Hellgelbe Lösung	Tiefgelbe Lösung	Rotbraune Lösung.

Beim kurzen Stehen werden alle diese Lösungen fast farblos.

Verhalten der drei Ketone A, B und C gegen Kaliumpermanganatlösung.

Die Versuche werden sowohl in alkalischer (NaOH) Methylacetatlösung als auch in Essigsäurelösung ausgeführt. Gleiche Mengen von jedem Keton wurden in gleichen Mengen des Lösungsmittels eingetragen, unter Schütteln mit gleichen Mengen Kaliumpermanganatlösung versetzt und die für Entfärbung erforderliche Zeit bestimmt.[2])

[1]) Das Keton C wurde bei der Zersetzung des synthetisch gewonnenen Chlor-m-Nitrobenzyldesoxybenzoïns nicht aufgefunden.

[2]) Läßt man eine alkalische Permanganatlösung der oben verwendeten Konzentration auf Methylacetat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, dann kann innerhalb der angegebenen Versuchszeit keine Veränderung bemerkt werden.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Lösung	Keton A		Keton B		Keton C	
	Effekt	Zeit	Effekt	Zeit	Effekt	Zeit
In NaOH-Lösung	Entfärbt	30 Sek.	Entfärbt	7 Min.	Entfärbt	8 Min.
In Essigsäurelösung	„	Momentan	„	35 Sek.	„	35 Sek.

Brom wirkt kaum auf diese Ketone ein, selbst nicht bei Gegenwart von Jod.

Schmelzpunkte von Gemischen der isomeren Ketone.

Die Gewichte bestanden aus gleichen Gewichtsmengen je zweier Ketone. Die Resultate waren:

Keton A (Fp. 82°—83°) + Keton B (Fp. 87°—88°) schmolz bei 73°—80°.

Keton A (Fp. 82° 83°) + Keton C (Fp. 92°—93°) schmolz bei 68°—73°.

Keton B (Fp. 87°—88°) + Keton C (Fp. 92°—93°) schmolz bei 92° - 94°.

Jedes Keton wurde dann 5 Minuten auf seiner Schmelztemperatur gehalten, erstarren gelassen, und der Schmelzpunkt wieder bestimmt. Die Ergebnisse waren:

Keton A (Fp. 82°—83° schmolz bei 80°—83°.
„ B (Fp. 87°—88°) „ „ 92°—94°.
„ C (Fp. 92°—93°) „ „ 90°—94°.

Wie aus diesen Resultaten ersichtlich ist, wird das Keton B beim Schmelzen in das Keton C verwandelt.

Impfversuche mit übersättigten Lösungen der drei Ketone.

Alkoholische Lösungen jedes Ketons wurden in der Siedehitze hergestellt und drei Portionen der eben erkalteten übersättigten Lösung mit je einem Kristall der drei Ketone geimpft. Folgende Resultate wurden erhalten:

I. Übersättigte Lösung von Keton A mit Keton A geimpft gab nur A.

" " " " A " " B " " " A.

" " " " A " " C " " " A.

II. " " " " B " " A " " " B.

" " " " B " " B " " " B.

" " " " B " " C " " B (und kleine Menge von C).

III. Übersättigte Lösung von Keton C mit Keton A geimpft gab C (und kleine Menge von B).

Übersättigte Lösung von Keton C mit Keton B geimpft gab C und etwas B.

Übersättigte Lösung von Keton C mit Keton C geimpft gab C (und kleine Menge von B).

Dann wurden zwei kalt gesättigte alkoholische Lösungen des Ketons C hergestellt, in Eis und Kochsalz gekühlt, die eine Lösung mit einem Kristall des Ketons B, die andere mit einem Kristall des Ketons C geimpft. In beiden Fällen entstand das Keton C und höchstwahrscheinlich geringe, nur an der Farbe erkennbare Mengen des Ketons B.

Nach diesen Versuchen[1]) ist es nicht wahrscheinlich, daß die Differenzen zwischen den drei Ketonen A, B und C von Dimorphismus herrühren.

Gegenseitige Umlagerungen der drei Ketone A, B und C.

1. Jedes Keton in Jod-Benzollösung wurde 11 Tage im Sommer belichtet. Nach dem Schütteln mit Thiosulfat und Absaugen des Benzols im trockenen Luftstrom wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle gegeben.

2. Jedes Keton wurde 12 Stunden mit Jod-Benzollösung gekocht, die Lösung mit Thiosulfat behandelt und eingedampft und die Reaktionsmasse aus Alkohol umkristallisiert. Die Resultate sind unten angeführt.

---

[1]) Vergl. Schaum: Die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift, Marburg 1897.

3. In eine Benzollösung eines jeden Ketons wurde getrocknetes Salzsäuregas einige Minuten eingeleitet und die Lösung eine Woche stehen gelassen. Dann wurde das Benzol im trockenen Luftstrom abgeblasen und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Die Resultate sind unten gegeben.

4) Jedes Keton wurde 3 Tage auf 140° erhitzt und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Methode	Aus Keton A	Aus Keton B	Aus Keton C
1. Belichtung	Ketone A und B, C in kleiner Menge.	1 g ergab: 0,3 g Keton A und Ketone B u. C.	Ketone A und B in kleiner Menge und C.
2. Kochen der Lösung	Ketone A, B und C.	0,5 ergab: 0,25 g Keton A, 0,2 g Keton B, und 0,05 g Keton C.	Keton A und B in geringer Menge u. C.
3. Einwirkung von Salzsäure	Ketone A und B (C nicht vorhanden) und weiße chlorhaltige Kristalle,[1]) Fp. 140° bis 160°.	Keton A in geringer Menge, und B (C nicht vorhanden) u. weiße chlorhaltige Kristalle[1]) (Fp. 140°—160°).	Ketone A, B und C, keine chlorhaltigen Kristalle.
4. Erhitzen	Ketone A, B und C.	Keton B und C (A nicht vorhanden).	Keton C, keine Umlagerung.

IV.

Kondensation von Desoxybenzoïn mit p-Nitrobenzaldehyd mittelst Salzsäure.

1. In alkoholischer Lösung.

Da p-Nitrobenzaldehyd schwer löslich in Äther bei 0° ist (nur 2%), wurde die Kondensation zuerst in alkoholischer Lösung ausgeführt.

[1]) Diese Kristalle waren nur in sehr geringer Menge vorhanden und bestanden wahrscheinlich aus unreinem Chlor-m-nitrobenzyldesoxybenzoïn.

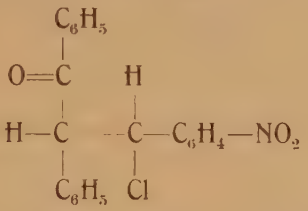
Ein Gemisch von Desoxybenzoïn und p-Nitrobenzaldehyd in molekularen Mengen wurde in einer Quantität absoluten Alkohols gelöst, welche genügte, die Ingredienzien in Lösung zu halten. Die in Eis gekühlte Lösung wurde 5—6 Stunden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und 5 Tage sich selbst überlassen. Es fiel allmählich ein gelblicher Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und aus großen Mengen Ligroin umkristallisiert wurde. Zuerst schieden sich verfilzte Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 137°—139° schmolzen und Chlor enthielten. Später wurden beim Einengen der Mutterlaugen weiße Nadeln (Fp. 124°—126°) gewonnen; diese zeigten gleichfalls eine Chlorreaktion und waren nur in geringer Menge vorhanden. Die Reaktionsmutterlaugen gaben beim Ausfällen mit Wasser ein festes Produkt, welches nach dem Umkristallisieren aus Ligroin unscharf gegen 150° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol weiße, verfilzte, chlorhaltige Kristalle (Fp. 157°—158°) lieferte. Aus den Ligroinmutterlaugen wurde eine sehr kleine Menge gelber Kristalle gewonnen, die chlorfrei waren und unscharf gegen 145° schmolzen; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol besaßen sie den Schmelzpunkt 142°—143°. Dieser Methode nach scheinen vier Körper erzeugt zu werden.

2. In ätherischer Lösung.

7 Gewichtsteile Desoxybenzoïn und 6 Gewichtsteile p-Nitrobenzaldehyd wurden in 80 Gewichtsteilen trockenen Äthers suspendiert, das Ganze in Eis gekühlt und unter beständigem Rühren getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 5—6stündigem Behandeln mit Salzsäure löste sich der suspendierte Aldehyd auf. Bei mehrtägigem Stehen in Eis fand allmählich eine gelbliche Ausscheidung statt, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol-Ligroin umkristallisiert wurde; sie ergab weiße, verfilzte Kristalle (Fp. 157°—158°), die Chlor enthielten. Die Reaktionsmutterlaugen lieferten beim Ver-

dunsten im trockenen Luftstrom und Umkristallisieren aus Ligroin weiße verfilzte chlorhaltige Kristalle (Fp. 137°—139°).

Die Konstitution der 3 chlorhaltigen Körper (Fp. 157°—158°, 137°—139° und 124°—126°, welch' letzterer bei der Kondensation in alkoholischer Lösung gewonnen wurde) konnte nicht festgestellt werden. Der Analyse nach kann keiner von ihnen Chlor-p-nitrobenzyldesoxybenzoïn



darstellen.

Eine Analyse der bei 157°—158° schmelzenden chlorhaltigen Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1292 g Substanz lieferten 0,3608 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
II. 0,1557 g „ „ 0,4372 g CO_2 „ 0,0655 g H_2O.
III. 0,2117 g „ „ 8,1 ccm N bei 767 mm und 18°.
IV. 0,2120 g „ „ 7,7 „ N „ 767 „ „ 16°.
V. 0,2230 g „ „ 8,3 „ N „ 764 „ „ 17°.
VI. 0,1700 g „ „ 0,0425 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:					
$C_{21}H_{16}O_3NCl$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 68,95%	76,16%	76,58%	—	—	—	—
H = 4,38%	4,51%	4,68%	—	—	—	—
N = 3,83%	—	—	4,46%	4,27%	4,34%	—
Cl = 9,71%	—	—	—	—	—	6,19%

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Chloroformlösung nach der Siedepunktsmethode gab als Mittel 409. Das für $C_{21}H_{16}O_3NCl$ berechnete Molekulargewicht ist 365,5. Aus diesen Werten läßt sich keine empirische Formel berechnen. Merkwürdigerweise stimmen die für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werte mit den theoretischen des Ketons $C_{21}H_{15}O_3N$ überein:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}O_3N$	(Mittel)
C = 76,59%	76,39%
H = 4,56%	4,59%
N = 4,25%	4,36%.

Eine Analyse des bei 137°—139° schmelzenden Körpers lieferte Zahlen, die von einander etwas abwichen. Als Mittel wurde gefunden C = 75,0%, H = 5,1%.

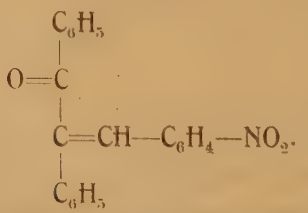
Der andere chlorhaltige Körper (Fp. 124°—126°) gab bei der Analyse C = 73,55%, H = 5,47%.

Wahrscheinlich sind diese drei chlorhaltigen Substanzen nicht einheitlich. Es ist bisher nicht gelungen, eine weitere Reinigung zu erzielen. Der gelbe chlorfreie Körper (Fp. 142° bis 143°), welcher bei Ausführung der Kondensation in alkoholischer Lösung entsteht, wird später Erwähnung finden. (Siehe Seite 53.)

Die Kondensation wurde weiterhin in Chloroformlösung probiert, aber das ausgeschiedene Produkt war verhältnismäßig gering und die Lösung gab beim Verdunsten im trockenen Luftstrom ein etwas verschmiertes Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde.

Darstellung des bei 160°—161° schmelzenden p-Nitrobenzaldesoxybenzoïns.

(Keton A.)



Beim Kochen mit 50%iger Kalilauge läßt sich die bei 157°—158° schmelzende chlorhaltige Substanz in eine dunkel gefärbte Masse verwandeln, die nach Waschen mit Wasser

kein Chlor enthält, und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden kann. Die Substanz bildet tiefgelbe Kristalle, Fp. 160°—161°, die schwer löslich in siedendem Alkohol sind, leichter löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäure. Die Ausbeute ist sehr gut.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,1240 g Substanz ergaben 0,3488 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
II. 0,1970 g „ „ 8 ccm N bei 758 mm und 20°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.
C = 76,59%	76,71%	—
H = 4,56%	4,84%	—
N = 4,25%	—	4,63%.

Eine im Beckmann'schen Apparate ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Chloroformlösung ergab:

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{15}O_3N$
20,55	0,3550	0,180°	351	329
20,55	0,5350	0,297°	321	
20,55	0,7005	0,392°	318	

Wenn man für die Bestimmung weniger Substanz nimmt, bekommt man zuerst Zahlen, die höher als der berechnete Wert sind, aber schnell abnehmen und sich dem theoretischen Wert nähern. Solche Fälle sind bei der Untersuchung von Substanzen höheren Molekulargewichts schon beobachtet worden.[1])

[1]) Priv. Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Stobbe.

Darstellung des bei 126°—127° schmelzenden p-Nitrobenzaldesoxybenzoïns.

(Keton B).

Durch die Einwirkung kochender 20%iger Kalilauge auf den chlorhaltigen Körper Fp. 137°—139° wurde die Abspaltung von Salzsäure verwirklicht. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lieferte das Produkt tiefgelbe Kristalle (Fp. 126°—127°), die darin bedeutend löslicher sind als das Keton A. In anderen Flüssigkeiten sind die Löslichkeitsdifferenzen der beiden Ketone weniger verschieden.

Die Analysenergebnisse waren wie folgt:

I. 0,2157 g Substanz gaben 0,6049 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
II. 0,2180 g „ „ 8,3 ccm N bei 752 mm und 21,5°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.
C = 76,59%	76,44%	—
H = 4,56%	4,45%	—
N = 4,25%	—	4,28%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach dem Beckmannschen Verfahren durch Messen der Siedepunktserhöhung einer Chloroformlösung lieferte folgende Zahlen:

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$
21,41	0,2300	0,120°	327	329
21,41	0,4045	0,216°	320	
21,41	0,4560	0,252°	311	

Darstellung des bei 142°—143° schmelzenden p-Nitrobenzaldesoxybenzoïns.

(Keton C).

Einmal bei der Einwirkung siedender 50%iger Kalilauge auf die chlorhaltige Substanz Fp. 157°—158° wurde anstatt des

Ketons A ein Produkt erhalten, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lange hellgelbe Prismen lieferte, die chlorfrei waren und bei 142°—143° schmolzen. Die Ausbeute war sehr gut. Geringe Mengen derselben Substanz wurden auch bei der Belichtung des Ketons A gebildet, und ferner wurde dieses Keton C auch unter den primär entstandenen Produkten der Kondensation von Desoxybenzoïn und p-Nitrobenzaldehyd aufgefunden (vergl. Seite 48).

Diese Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1787 g Substanz gaben 0,5000 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
II. 0,2007 g „ „ 7,9 ccm N bei 757 mm und 25°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{15}O_3N$	I.	II.
C = 76,59%	76,31%	—
H = 4,56%	4,85%	—
N = 4,25%	—	4,36%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach dem Beckmannschen Siedeverfahren ergab folgende Resultate:

Lösungsmittel: Chloroform.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Molekulargewicht	
g	g		Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{15}O_3N$
22,05	0,2455	0,120°	340	329
22,05	0,3875	0,197°	326	
22,05	0,5345	0,277°	320	

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol und Essigsäure, leichter in Benzol, Chloroform und Methylacetat und läßt sich bequem aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisieren. Beim fraktionierten Umkristallisieren behält sie ihren Schmelzpunkt unverändert bei, weshalb sie als einheitlich aufzufassen ist. Wenn man eine alkoholische Lösung langsam erkalten läßt, fallen sehr lange Prismen aus.

Verhalten dieser drei Ketone A, B und C gegen Kaliumpermanganat, Brom und konzentrierte Schwefelsäure.

1. Gegen Kaliumpermanganat.

Die Versuche wurden genau wie bei den m-Nitrobenzaldesoxybenzoïnen ausgeführt.

Lösung	Keton A		Keton B		Keton C	
	Effekt	Zeit	Effekt	Zeit	Effekt	Zeit
In NaOH-Lösung	Entfärbt	Etwas langsamer als B	Entfärbt	Schnell	Entfärbt	Schnell
In Essigsäurelösung	Entfärbt	Etwas langsamer als B	Entfärbt	Schnell	Entfärbt	Geschwindigkeit: zwischen A und B.

In allen Fällen war also die Permanganatlösung entfärbt, welches beweist, daß diese Ketone ungesättigt sind.

2. Brom wirkt kaum auf diese Ketone ein, selbst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod.

3. Gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Die Ketone bilden mit konzentrierter Schwefelsäure orange Lösungen, die bald fast farblos werden.

Gegenseitige Umlagerungen der drei Ketone.

I. Versuche mit dem Keton A.

1. Eine Lösung von 1,5 g dieser Substanz in Jod-Benzollösung wurde 2 Wochen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die Belichtung geschah im Sommer. Nach Verarbeiten der Lösung auf die gewöhnliche Weise und Umkristallisieren aus Alkohol wurde das isomere Keton B (0,65 g) und unveränderte Substanz erhalten, auch in geringer Menge lange hellgelbe Prismen des Ketons C.

2. 0,9 g dieses Ketons wurde einem 12 stündigen Kochen in Jod-Benzollösung unterworfen und die Lösung nach der gewöhnlichen Methode verarbeitet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol lieferte das Reaktionsprodukt 0,3 g des isomeren Ketons B, der übrige Teil bestand aus dem ursprünglichen Körper.

3. Durch eine Benzollösung von 1,2 g des Ketons A wurde trockenes Salzsäuregas einige Minuten geleitet, und die Lösung in einem verkorkten Gefäß eine Woche hingestellt. Nach Verarbeiten der Lösung wurde, neben unveränderter Substanz, 0,4 g des Ketons B gewonnen.

II. Versuche mit dem Keton B.

1. 8 g dieses Körpers in Jod-Benzollösung wurde im Sommer 2 Wochen belichtet und dann auf die gewöhnliche Weise verarbeitet. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus Alkohol wurde 1 g des isomeren Ketons A gewonnen; der Rest bestand aus unveränderter Substanz.

2. 2 g des Ketons wurde 12 Stunden mit Jod-Benzollösung gekocht und die Lösung wie gewöhnlich behandelt. Mittelst Alkohol wurde aus dem Produkt 0,7 g des Ketons A isoliert, der Rest bestand zur Hauptsache aus ursprünglicher Substanz.

3. In eine Benzollösung von 1,5 g des Ketons wurde getrocknetes Salzsäuregas einige Minuten geleitet. Nach Absaugen des Benzols in einem Strom trockener Luft ergab das Gemisch beim Umkristallisieren aus Alkohol 0,7 g des Ketons A. Der Rest war unverändertes Keton.

4. Nach 12 stündigem Kochen des Ketons B mit Benzol allein war keine Veränderung eingetreten.

III. Versuche mit dem Keton C.

1. Eine Lösung dieser Substanz in Jod-Benzollösung wurde während einer Woche im Sommer belichtet und dann wie gewöhnlich verarbeitet. Man fand nach Beendigung des Versuches annähernd gleiche Mengen der Ketone A und C, daneben auch eine kleine Menge des Ketons B.

2. 1 g dieser Verbindung gab nach 12 stündigem Kochen mit Jod-Benzollösung und Verarbeiten der Lösung hauptsächlich unveränderte Substanz, geringere Mengen der anderen Ketone A und B waren auch vorhanden.

Schmelzpunkte von Gemischen der isomeren Ketone.

Die Gemische bestanden aus gleichen Gewichtsmengen je zweier isomeren Ketone. Die Resultate waren:

Keton A (Fp. 160°—161°) + Keton B (Fp. 126°—127°) schmolz bei 127°—144°.

Keton A (Fp. 160°—161°) + Keton C (Fp. 142°—143°) schmolz bei 128°—134°.

Keton B (Fp. 126°—127°) + Keton C (Fp. 142°—143°) schmolz bei 129°—132°.

In jedem Fall war also eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bemerkbar. Die Differenzen zwischen den drei Ketonen können daher nicht auf Dimorphismus beruhen. Wäre dies der Fall, so würde ein Gemisch den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Komponenten besitzen.

Jedes Keton wurde dann fünf Minuten auf seiner Schmelztemperatur gehalten, erstarren gelassen und der Schmelzpunkt wieder bestimmt:

Keton A (Fp. 160°—161°) schmolz bei etwa 160° (unscharf)
„ B (Fp. 126°—127°) „ „ 120°—130°.
„ C (Fp. 142°—143°) „ „ 136°—147°.

Daraus ist ersichtlich, daß eine vollständige Umwandlung eines Ketons in ein anderes beim Schmelzen nicht eintritt.

Impfversuche mit übersättigten Lösungen der drei Ketone.

Lösungen jedes Ketons in einem Gemisch von Alkohol und Benzol wurden in der Siedehitze hergestellt und drei Portionen der eben erkalteten übersättigten Lösung mit je einem Kristall der drei Ketone geimpft. Die Resultate waren folgende:

I. Übersättigte Lösung von Keton A m. Keton A geimpft gab nur A.
" " " " " " " B " " " A.
" " " " " " " C " " " A.

II. Übersättigte Lösung von Keton B m. Keton A geimpft gab nur B.
" " " " " " " B " " " B.
" " " " " " " C " " " B.

III. Übersättigte Lösung von Keton C m. Keton A geimpft gab nur C.
" " " " " " " B " " " C.
" " " " " " " C " " " C.

Impfversuche mit unterkühlten Schmelzflüssen der drei Ketone.

Jedes Keton wurde geschmolzen, erkalten gelassen und drei Teile der unterkühlten, noch flüssigen Substanz mit je einem Kristall der drei Ketone geimpft. Die Identität des erstarrten Produktes mit einem der drei Ketone wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt. Die Ergebnisse waren:

I. Keton A mit Keton A geimpft gab nur Keton A.
" " " " B " " " " A.
" " " " C " " " " A.

II. Keton B mit Keton A geimpft gab nur Keton B.
" " " " B " " " " B.
" " " " C " " " " B.

III. Keton C mit Keton A geimpft gab nur Keton C.
" " " " B " " " " C.
" " " " C " " " " C.

Wie aus allen diesen Versuchen, sowohl mit übersättigten Lösungen als auch mit unterkühlten Schmelzflüssen hervorgeht, sind die drei Ketone gegen einander indifferent. Die Differenzen zwischen ihnen können daher nicht durch Dimorphismus verursacht werden.

V.

Kondensation von Acetophenon mit o-Methoxybenzaldehyd mittelst Natronlauge.

Zu einer Lösung von 15 g o-Methoxybenzaldehyd und 13,3 g Acetophenon in 70 g Alkohol wurden 20 g 10%ige Natronlauge gegeben. Das Gemisch färbte sich sofort grünlich gelb unter baldiger Abscheidung eines Öls. Nach 16stündigem Stehen wurde das Öl durch Reiben zum Erstarren gebracht, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Die Substanz, o-Methoxybenzalacetophenon, bildet gelblich-weiße verfilzte Nadeln (Fp. 58°—59°), die leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther sind, schwerer in Ligroin und Petroläther. Durch Ausfällen der Reaktionsmutterlaugen mit Wasser kann man weitere Mengen gewinnen, und zwar beträgt die Ausbeute 80—90% der Theorie.

Die Analyse ergab:
0,1205 g Substanz lieferten 0,3558 g CO_2 und 0,0687 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 80,67%	80,52%
H = 5,88%	6,33%.

Diese Verbindung, o-Methoxybenzalacetophenon

$$CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5,$$

entsteht nach der Gleichung

$$CH_3—O—C_6H_4—CH=O+CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5 =$$

$$CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5+H_2O.$$

Sie entfärbt Permanganatlösung sofort und gibt mit konz. Schwefelsäure eine orange Lösung.

Umlagerungsversuche mit o-Methoxybenzalacetophenon.

1. Eine Lösung von 13 g dieser Substanz in 30 g Jod-Benzollösung wurde 5 Wochen (März und April) möglichst viel im direkten Sonnenlichte stehen gelassen. Nach beendeter Belichtung wurde die Lösung wie gewöhnlich verarbeitet und das Produkt aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkristallisiert. Es wurde viel unveränderte Substanz zurückgewonnen; die Mutterlaugen lieferten beim Abdunsten ein braunes durchsichtiges Harz (4 g), welches nicht zur Kristallisation zu bringen war. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

0,2605 g Substanz gaben 0,7522 g CO_2 und 0,1445 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 80,67 %	78,75 %
H = 5,88 %.	6,16 %.

Es konnte also nicht festgestellt werden, ob ein Stereoisomeres in diesem Harz vorhanden ist.

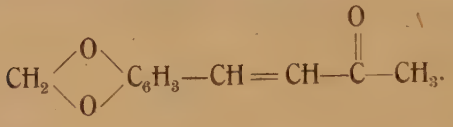
2. Eine Jod-Benzollösung dieses Körpers lieferte nach 12stündigem Kochen und Verarbeiten der Lösung auf die gewöhnliche Weise ein Produkt, welches durch Umkristallisieren aus Äther-Ligroin in unveränderte Substanz und eine kleine Menge eines braunen Harzes getrennt wurde. Dieses Harz, welches nicht kristallisieren wollte, wurde nicht weiter untersucht.

3. Dieselbe Verbindung wurde 3tägigem Erhitzen auf 120° in einem Glührörchen unterworfen und das Produkt nachher mit heißem Benzol ausgezogen. Nach darauffolgendem Verdunsten des Benzols und Umkristallisieren aus Äther-Ligroin bestand der Rückstand nur aus unveränderter Substanz.

Die Versuche, ein Stereoisomeres von o-Methoxybenzalacetophenon (Fp. 58°—59°) darzustellen, hatten demnach keinen Erfolg.

VI.

Umlagerungsversuche mit Piperonylidenaceton.



Dieser Körper existiert in zwei stereoisomeren Formen, von denen die eine stark gelb gefärbt ist (Fp. 107°) (das Keton A), die andere weiß (Fp. 111°) (das Keton B). Sie wurden nach der Methode von Haber[1]) hergestellt.

I. Versuche mit dem Keton A.

1. 4 g Substanz in Jod-Benzollösung wurden 5 Wochen lang (März und April) belichtet und die dunkel gefärbte Lösung alsdann wie gewöhnlich behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ergab die Reaktionsmasse 0,7 g des isomeren Ketons B, die Mutterlaugen enthielten das Ausgangsmaterial.

2. Eine Lösung von 4 g Substanz in Jod-Benzollösung wurde 12 Stunden im Kochen gehalten und nachher mit Thiosulfat geschüttelt und eingedampft. Beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle konnte nur das Keton A zurückgewonnen werden.

3. 1,5 g des Ketons wurde 4 Tage in einem Glührohrchen zuerst auf 140°, später auf 160°, erhitzt und dann in der gewöhnlichen Weise verarbeitet. Es war keine Umlagerung zu beobachten.

4. Etwas von der Substanz im gepulverten Zustand wurde zwischen Glasplatten dem Sonnenlicht ausgesetzt. In ein bis zwei Stunden war eine ganz merkliche Verblassung eingetreten, wahrscheinlich bedingt durch die Entstehung des weißen Ketons B. Die Verbindung ist also ziemlich lichtempfindlich und muß infolgedessen vor Licht geschützt werden.

---

[1]) Ber. 24, 618.

II. Versuche mit dem Keton B.

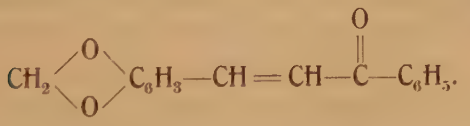
1. 1,2 g dieses Ketons in einer 0,1 % Jod enthaltenden Chloroformlösung wurde während einer Woche im Sommer belichtet und dann auf dem gewöhnlichen Wege verarbeitet. Es blieb verhältnismäßig wenig Substanz unverändert, fast alles war in das gelbe isomere Keton A verwandelt. Belichtet man an Stelle der Chloroformlösung die jodhaltige Benzollösung dieses Ketons B, so erhält man als Reaktionsprodukt eine harzige Masse.

2. 0,8 g Substanz lieferte beim 12stündigen Kochen mit 25 g einer mit 0,1 % Jod versetzten Choroformlösung und nach dem Verarbeiten derselben auf die oben beschriebene Weise ein Produkt, welches sich nach Umkristallisieren aus Alkohol als Ausgangsmaterial (das Keton B) erwies. Es hatte keine Umlagerung erfahren.

3. 0,5 g dieses weißen Ketons B gab nach 4tägigem Erhitzen auf 160° in einem Glührohrchen und darauffolgendem Umkristallisieren aus Alkohol nur unveränderte Substanz.

VII.

Umlagerungsversuch mit Piperonylidenacetophenon.



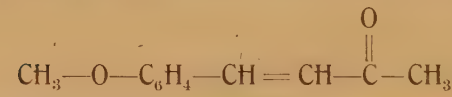
Dieser Körper[1]) wurde durch die Kondensation von Piperonal mit Acetophenon in alkoholischer Lösung mittelst 10 %iger Natronlauge erhalten. Er besitzt den Schmelzpunkt 122° und ist nur in einer einzigen Form bekannt.

[1]) Ber. 29, 1892.

10 g dieser Verbindung in Jod-Benzollösung wurde 5 Wochen (März und April) belichtet. Nach Entfernung des Jods mit Thiosulfatlösung und Eindampfen bis fast zur Trockne wurde die Lösung mit einem Kristall der Substanz geimpft. Sie erstarrte fast vollständig und die ausgeschiedene Masse lieferte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den ursprünglichen Körper (Fp. 122°). Die Benzolmutterlaugen hinterließen beim Verdunsten ein dunkles Harz (4 g), welches in Äther gelöst und mit Ligroin versetzt wurde. Beim Stehen fielen allmählich Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122° besaßen; aus der Äther-Ligroinlösung konnte nur Harz gewonnen werden. Es ist auf diese Weise nicht gelungen, ein Stereoisomeres von Piperonylidenacetophenon zu erhalten.

VIII.

Umlagerungsversuche mit Anisylidenaceton.



Dieser Körper[1]) läßt sich durch die Einwirkung von Aceton auf Anisaldehyd erzeugen. Er besitzt den Schmelzpunkt 72° bis 74°. Ein Stereoisomeres ist noch nicht bekannt.

1. 8,5 g Substanz in Jod-Benzollösung wurde 5 Wochen (März und April) im Sonnenlicht belassen. Nach Wegschaffung des Jods und Eindampfen wurde der Rückstand durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, wobei neben Ausgangsmaterial (Fp. 72°—74°) eine geringe Menge Harz zu bekommen war.

2. 3 g von dieser Verbindung in Jod-Benzollösung wurde

[2]) Ber. 25, 3536; auch Baeyer und Villiger, Ber. 35, 1191.

12stündigem Kochen unterworfen und dann wie oben weiter verarbeitet; man erhielt hauptsächlich unveränderte Substanz neben geringen Mengen eines Harzes.

Die Versuche, eine stereoisomere Form von Anisylidenaceton zu bereiten, blieben somit erfolglos.

IX.

Umlagerungsversuche mit Anisylidenacetophenon.

$$CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5.$$

Diese Verbindung wurde nach der von Cruikshanks[1]) angegebenen Methode dargestellt. Sie schmilzt bei 75°—76°.

1. 15 g Substanz in 30 g Jod-Benzollösung wurde fünf Wochen (März und April) der Einwirkung der Sonnenstrahlen überlassen. Nach der gebräuchlichen Verarbeitung der Lösung blieb ein rotes Produkt zurück, welches wiederholt mit Ligroin extrahiert wurde, wobei unverändertes Anisylidenacetophenon in Lösung ging; der ungelöste Rückstand war tiefrot und schmolz sehr unscharf. Er bestand aus amorpher Substanz, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte; sie löste sich in Alkohol und in Äther, leichter in Benzol und in Aceton, schwer in Ligroin und in leichtsiedendem Petroläther. Eine Benzollösung der roten Substanz, deren Menge etwa 2 g betrug, wurde sorgfältig mit Ligroin überschichtet und stehen gelassen; es fielen allmählich gelbe Flocken aus, die noch amorph waren. Eine kürzere Belichtung im Sommer führte zu demselben Resultate.

Zunächst wurde versucht, das Semicarbazon dieses amorphen Körpers darzustellen in der Hoffnung, ein kristal-

---

[1]) Cruikshanks, Inaug.-Dissert., Leipzig, 1904. S. 44.

linisches Produkt zu erhalten. Die Reaktion geschah in alkoholischer Lösung nach der bekannten Methode; Kristalle fielen bald aus. Nach 10tägigem Stehen wurden sie abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert; es stellte sich heraus, daß dieser kristallinische Körper Hydrazodicarbonamid[1]) war. Das Filtrat der Reaktionsmasse gab beim Einengen oder Ausfällen mit Wasser nur harzige Produkte.

2. Anisylidenacetophenon in Jod-Benzollösung wurde 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, die Lösung mit Thiosulfatlösung geschüttelt und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren des Produkts aus Alkohol wurde hauptsächlich unveränderte Substanz erhalten, ein rotes Harz war auch in geringer Menge vorhanden.

3. 2 g Substanz wurden in einem Glührörchen zuerst 3 Tage auf 120° erhitzt. Da beim Erkalten keine merkliche Veränderung eingetreten war, wurde das Erhitzen anderthalb Tage länger bei 160° fortgesetzt und die Masse nachher aus Alkohol umkristallisiert; sie erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Es konnte also nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob ein Stereoisomeres von Anisylidenacetophenon existenzfähig ist.

---

[1]) Thiele, Ann. 270, 45. Formel ist $H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$.

Zusammenfassung.

Die Resultate der Umlagerungen der verschiedenen ungesättigten Ketone sind in folgender Tabelle kurz zusammengefaßt. In der ersten Spalte ist die Umlagerungsmethode angegeben, in den anderen Spalten befinden sich die Ketone, welche nach der Umlagerung isoliert wurden. Am Ende der Tabelle sind die beständigsten Formen der Ketone gegeben.

Methode	Die Piperonyliden-desoxybenzoïne		Die o-Nitrobenzal-desoxybenzoïne		Die m-Nitrobenzaldesoxy-benzoïne			Die p-Nitrobenzaldesoxy-benzoïne			Die Piperonyl-idenacetone	
	Keton A	Keton B	Keton A	Keton B	Keton A	Keton B	Keton C	Keton A	Keton B	Keton C	Keton A	Keton B
Belichtung der Lösungen	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A und B	Ketone A, B und C	Ketone A und B	Ketone A und B
Kochen der jodhaltigen Lösungen	Ketone A und B	Ketone A und B	Keine Umlage-rung	Keine Umlage-rung	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A, B und C	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A, B und C	Keine Umlage-rung	Keine Umlage-rung
Einwirkung von wenig Salzsäure-gas auf die Benzollösungen	—	—	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A und B	Ketone A, B und C	Ketone A und B	Ketone A und B	—	—	—
Erhitzen	Ketone A und B	Ketone A und B	Keine Umlage-rung	Keine Umlage-rung	Ketone A, B und C	Ketone B und C	Keine Umlage-rung	—	—	—	Keine Umlage-rung	Keine Umlage-rung
Beständigste Form	Keton B		Keton A		Keton C			Keton C			Keton A	

Vita.

Ich, Jorsyth J. Wilson, protestantischer Konfession, wurde am 25. Juni 1880 zu Moffat in Schottland geboren. Meine Vorbildung genoß ich auf der „Peebles High School". Im Oktober 1897 bezog ich die Universität Edinburgh, wo im Jahre 1901 das Diplom „Bachelor of Science" mir zuerkannt wurde. Im Herbst desselben Jahres ging ich nach Leipzig, um das Studium der Chemie fortzusetzen. Hier hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Wislicenus, Wiener, Pfeffer, Stobbe und Rassow und des Herrn Dr. Ley. Im Jahre 1903 erwarb ich ein „Carnegie Research Scholarship", welches im nächsten Jahre erneuert wurde. Ich habe sieben Semester im ersten chemischen Laboratorium gearbeitet; während des Wintersemesters 1902—1903 und des Sommersemesters 1903 arbeitete ich im physikalischen Institut des Herrn Prof. Dr. Wiener. Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu größtem Dank verpflichtet.